Über doppelte Umsetzungen kristalliner Salze in pulverförmigen Gemengen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

der hohen mathem.-naturw. Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

BERNWARD GARRE

aus Northeim

Göttingen 1925

Druck von A. Dittmann G. m. b. H. Bromberg

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 5
II. Doppelte Umsetzungen zwischen Karbonaten und Sulfaten 7
III. Weitere von Spring untersuchte Reaktionen 12
IV. Doppelte Umsetzungen von Ag_2CO_3 mit Natriumhalogen 14
V. Doppelte Umsetzungen von basischen Oxyden mit Sulfaten und Nitraten 15
VI. Zur Kinetik der doppelten Umsetzungen 21
VII. Über die Einwirkung von Sr O und Pb O auf Silikate und Tonerde beim Erhitzen 23

Doppelte Umsetzungen in pulverförmigen Gemengen zweier Salze verlaufen in Abwesenheit von Wasser, wenn nur die Temperatur hoch genug gewählt wird, unerwartet schnell.

Hedvall[1]) hat einige Arbeiten über Reaktionen zwischen festen Stoffen veröffentlicht. Hierin führt er folgende auch in dieser Arbeit unter anderen ausgeführten Reaktionen an:

$$\begin{aligned} BaO + Zn\,SO_4 &= Ba\,SO_4 + Zn\,O \\ CaO + Zn\,SO_4 &= Ca\,SO_4 + Zn\,O \\ CaO + 2\,Ag\,NO_3 &= Ca\,(NO_3)_2 + Ag_2O \\ CaO + Ag_2\,SO_4 &= Ca\,SO_4 + Ag_2O \end{aligned}$$

Doch geht Hedvall nicht näher und nicht im folgende Arbeit interessierenden Sinne auf diese Reaktionen ein.

Über doppelte Umsetzungen in wässriger Lösung ist schon ein ausgedehntes Tatsachenmaterial gesammelt worden. Alle diese Umsetzungen sind umkehrbar, nach einer genügend langen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, das erreicht wird, sowohl wenn man von den Komponenten der rechten wie von denen der linken Seite ausgeht.

Auch in homogenen Schmelzen stellen sich solche Gleichgewichte ein.

Ganz anders verhalten sich die doppelten Umsetzungen im festen Zustande. Nur ein Salzpaar ist hierbei nach der Thermodynamik[2]) im Reaktionsgebiete stabil, und zwar das mit der größeren Bildungswärme. Das instabile Salzpaar muß also vollkommen verschwinden. Nur wenn das Neumann-Koppsche Gesetz der Additivität der spezifischen Wärmen nicht gilt und die auftretende Wärmetönung sehr gering ist, kann Gleichgewicht zwischen den vier Salzen bei einer bestimmten Temperatur bestehen. Doch treten die an die eben erwähnten Bedingungen geknüpften Gleichgewichte zwischen festen Stoffen selten auf.

Ein Beispiel für diesen Fall ist die Reaktion:

$$Li\,Cl + Ca\,Cl_2 = Li\,Cl.Ca\,Cl_2^{3}),$$

die unter 441° von links nach rechts und über 441° von rechts nach links verläuft.

---

[1]) Hedvall. Zeitschr. f. anorg. Chem. 122 (1922) 181.
" " " " " 128 (1923) 1.
" " " " " 135 (1924) 49.

[2]) Tammann, Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen (18. Juli 1924).

[3]) Grube, Zeitschrift f. anorg. Chem. 133 375 (1924).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0017

Doppelte Umsetzungen zwischen Karbonaten und Sulfaten.

1. Na_2CO_3 und $BaSO_4$.

Die doppelte Umsetzung $Na_2CO_3 + BaSO_4 = Na_2SO_4 + BaCO_3$ ist in wässriger Lösung, in der Schmelze und im festen Zustande untersucht worden.

Bei Gegenwart von Wasser stellt sich ausgehend von äquimolekularen Mengen der beiden Salze der rechten oder linken Seite der Reaktionsgleichung nach mehrstündigem Kochen ein Gleichgewicht[1][2][3][4] ein. Unter diesen Bedingungen sind 72 % $BaSO_4$ und 28 % $BaCO_3$ im Bodenkörper vorhanden. Das Gleichgewicht, das von der Menge der vorhandenen CO_3- und SO_4-Jonen abhängig ist, stellt sich nach dem Massenwirkungsgesetze ein. Durch einen Überschuß von Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 kann das Gleichgewicht zur rechten oder linken Seite der Reaktionsgleichung verschoben werden.

Das Gleichgewicht in den Schmelzen der beiden Salzpaare ist noch nicht untersucht, da man bisher nur die kristallisierten Salzmassen untersucht hat, deren Gleichgewichtszustand aber durch die Kristallisation sehr erheblich verschoben werden kann.

Die Umsetzungen zwischen Na_2CO_3 und $BaSO_4$ sowie Na_2SO_4 und $BaCO_3$ im festen Zustande sind von Spring[5] untersucht worden. Da die nicht zutreffenden Resultate dieser Untersuchungen in den Lehrbüchern aufgenommen sind, wird auf dieselben näher eingegangen werden.

Spring trocknete $BaSO_4$ und Na_2CO_3 mehrere Stunden bei 160°, stellte sich durch Schütteln der Pulver in einer trockenen Flasche ein inniges Gemenge von 3 Teilen Na_2CO_3 und 1 Teil

---

[1]) Guldberg und Waage, Untersuchungen über die chemische Affinität Christiania.
[2]) Malagenti Ann. chim. phys. (3) 51 346 I. B. 1857 64.
[3]) Rose, Pogg. Ann. 94. 482 I. B. 1855. 273.
[4]) Dulong, Ann. chim. phys. (1) 82. 1812.
[5]) Spring, Bullsoc. chim. 1885 (2) 44 166, 1886 46 299; Bull. Acad. Belg. (3) 10. 204 I. B. 1885 461.

$BaSO_4$ her und preßte aus 1 g dieses Gemenges unter 6000 Atmosphären Druck eine Pille. Diese wurde so fein wie möglich pulverisiert, und eine abgewogene Menge mit kaltem Wasser extrahiert. Aus dem beim Abfiltrieren auf dem Filter bleibenden Rückstand wurde das $BaCO_3$ mit Salzsäure extrahiert. Nach einmaligem Pressen hatten sich 0,94 % des $BaSO_4$ in $BaCO_3$ verwandelt. Eine Mischung, die nicht gepreßt war, aber sonst die gleiche Behandlung erfahren hatte, zeigte nur Spuren von gebildetem $BaCO_3$. Pulverte er die Pille an der Luft, preßte sofort wieder und wiederholte diese Operation, so fand er nach dreimaligem Pressen und Pulvern 4,8 % Umsatz. Analysierte er Pillen, die 28 Tage nach dem Pressen gelegen hatten, so hatte sich etwa 4 % $BaSO_4$ mehr umgesetzt, als in Pillen, die sofort nach dem Pressen analysiert wurden. Kontrollanalysen von nicht komprimierten Pulvern, die 37 Tage gelegen hatten, zeigten keinen merklichen Umsatz. Merkwürdigerweise war nach dreistündigem Erhitzen einer Pille bei 120° der Umsatz um etwa 2 % kleiner als beim Pressen bei Zimmertemperatur. In einem Gemenge von 1 Teil $BaCO_3$ und 3 Teilen Na_2SO_4 wurde nach dem Pressen bis 6000 Atmosphären 59,2 % $BaSO_4$ gefunden, wahrscheinlich durch Extrahieren mit Wasser und Salzsäure. Ohne Pressen hatten sich unter denselben Bedingungen 49,8 % $BaSO_4$ gebildet. Auch hier nimmt der Umsatz mit der Zeit, während der die Gemenge im gepreßten Zustande sich befinden, um einige Prozente zu. Erhöhung der Temperatur wirkt hier ebenfalls umsatzerniedrigend. Eine Pille, die 6 Stunden bei 120° gehalten wurde, zeigte statt 73,3 % bei gewöhnlicher Temperatur nur 38 %. Mehr als 80 % $BaSO_4$ bildete sich in den Pillen nicht.

Gegen die Ansicht Springs, daß es sich bei den Umsetzungen von $Na_2CO_3 + BaSO_4$ und $Na_2SO_4 + BaCO_3$ um eine Reaktion im festen Zustande handelt, die zu einem Gleichgewichte führt, bestehen große Bedenken. Schon V'ant Hoff[1]) hat Bedenken betreffs der Resultate Springs geäußert. Die Resultate Springs sind nach ihm nur dann möglich, wenn sich bei der Reaktion Mischkristalle gebildet haben, wenn also Na_2CO_3 und Na_2SO_4, $BaCo_3$ und $BaSO_4$ Mischkristalle bilden würden. Wir wissen aber, daß die Sulfate und Karbonate weder bei der Kristallisation aus Schmelzen noch bei der Kristallisation aus Lösungen Mischkristalle bilden.

Die Reaktionswärme bei der Einwirkung von Na_2CO_3 auf $BaSO_4$ im festen Zustande ist allerdings gering. Daher liegt die Möglichkeit vor, daß bei dieser Reaktion ein Gleichgewicht zwischen den vier Salzen sich einstellt. Dieses Gleichgewicht kann

[1]) V'ant Hoff, Zeitschr. f. phys. chem. 1890 5. 325.

aber nur bei einer bestimmten Temperatur bestehen. Mit dieser Forderung sind die Resultate Springs nicht zu vereinigen. Die Reaktionswärme pro Mol, berechnet aus den bekannten Bildungswärmen der Salze, die von Thomson und Berthelot bestimmt sind, gibt je nach der Gruppierung dieser Werte folgende Zahlen: — 1,25 Cal, — 0,45 Cal, + 0,59 Cal, + 1,39 Cal.

Da nicht einmal das Vorzeichen der Reaktionswärme für die festen Salze durch die vorliegenden Bestimmungen sicher gestellt ist, so kann auch auf Grund derselben nicht die Richtung der Reaktion angegeben werden. Dieselbe ist also durch Wiederholung der Versuche experimentell festzustellen.

Balarew[1]) erhitzte ein Gemenge von Na_2SO_4 und $BaCO_3$ 10 Stunden auf 430° und fand keinen analytisch nachweisbaren Umsatz.

Mischt man Na_2CO_3 und $BaSO_4$ von der mittleren Korngröße 0,01 mm, die beide getrennt bei 500° getrocknet waren, in äquimolekularen Mengen in der Reibschale, extrahiert mit kaltem Wasser und versetzt das angesäuerte Filtrat mit $BaCl_2$-Lösung, so bleibt die Lösung vollständig klar. Preßt man dasselbe Gemenge unter einem Druck von 1000 Atmosphären und analysiert in derselben Weise, so zeigt sich ebenfalls kein Umsatz. Äquimolekulare Gemenge von Na_2SO_4 und $BaCO_3$, die getrennt bei 500° getrocknet und einige Zeit im Wägegläschen durchgeschüttelt waren, ergaben nach der Extraktion erst mit Wasser und dann mit Salzsäure einen geringen Rückstand von $BaSO_4$ (0,5 %). Diese Art der Bestimmung des Umsatzes ist aber nicht genau, denn bei der Einwirkung der Lösung von Na_2SO_4 auf $BaCO_3$ bilden sich geringe Mengen von $BaSO_4$. Auch beim Erhitzen von $NaSO_4$ und $BaCO_3$ auf 600° ist der Umsatz nicht größer als 0,5 %. Dagegen hatten sich beim Erhitzen der Gemenge von Na_2CO_3 und $BaSO_4$ auf 550° 1,1 % und bei 5 Minuten langem Erhitzen auf 600° 12,9 % umgesetzt. Da in dem Schmelzdiagramm der Mischung Na_2CO_3 + Na_2SO_4 der niedrigste eutektische Punkt bei 790° liegt, findet dieser Umsatz also 190° unterhalb dieses eutektischen Punktes statt. Allerdings kann durch die Gegenwart der beiden Ba-Salze dieser eutektische Punkt noch ein wenig herabgedrückt werden. Aus der Änderung des elektrischen Widerstandes einer Pastille von 2 mm Dicke aus Na_2CO_3 + $BaSO_4$ mit der Temperatur kann auf die Anwesenheit geringer Flüssigkeitsmengen mit Sicherheit nicht geschlossen werden, da sie nur einen wenig größeren Widerstand zeigt als eine Pastille aus Na_2CO_3, deren Widerstand zwischen 500° und 650° von 10^4 ∩ auf 300 ∩ fällt.

[1]) Balarew, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1924 134. 122.

Diese Versuche ergeben, daß der merkliche Umsatz zwischen Na_2CO_3 und $BaSO_4$ bei etwa 550° beginnt und bei 600° schon recht erheblich wird. Ein analytisch nachweisbarer Umsatz zwischen 20° und 120°, wie ihn Spring zu finden glaubte, ist nach allen Erfahrungen über die Reaktionen in festem Zustande ausgeschlossen. Gerade die Karbonate und Sulfate zeichnen sich durch eine große Trägheit des Umsatzes in festem Zustande aus. Spring fand, daß der überwiegende Umsatz nach der Seite des $BaSO_4$ vor sich geht, also nach der Seite hin, in der auch unter der Lösung der Umsatz sich hauptsächlich vollzieht, während beim Erhitzen der trockenen Salze die Reaktion in der entgegengesetzten Richtung verläuft.

2. K_2CO_3 und $BaSO_4$.

In wässeriger Lösung bilden sich nach Erreichung des Gleichgewichtes bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von K_2CO_3 und $BaSO_4$ 40 % $BaCO_3$ und 60 % $BaSO_4$. Diese Reaktion wurde von Guldberg und Waage[1]) zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes herangezogen. Meyerhoffer[2]) zeigte, daß es bei diesem Gleichgewicht auf das Verhältnis der CO_3- und SO_4-Jonen in der Lösung ankommt. Meyerhoffer untersuchte auch die kristallisierten Schmelzen der beiden Salzpaare und fand, daß sie hauptsächlich aus $K_2SO_4 + BaCO_3$ bestanden, denen merkwürdigerweise noch 5 % $BaSO_4$ beigemengt waren.

Da bei der Reaktion der kristallisierten Salze $K_2CO_3 + BaSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + BaCO_3$ eine erhebliche Wärme frei wird, nämlich 9 Cal, so ist damit die Richtung des Reaktionsverlaufes gegeben. Dieser stimmt auch mit den folgenden Bestimmungen überein.

Die erste und zweite Erhitzungskurve der Gemenge von K_2CO_3 und $BaSO_4$ fallen zusammen. Vermischt man bei 500° getrocknetes K_2CO_3 mit trockenem $BaSO_4$ bei 100° und erhitzt 5 Minuten auf 600°, so sind 22,5 % des K_2CO_3 in K_2SO_4 umgesetzt. Dicht oberhalb des Umwandlungspunktes des K_2CO_3 410°, setzen sich bereits geringe Mengen des K_2CO_3 in K_2SO_4 um. Die Analyse läßt sich durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser und Bestimmen des in Lösung gegangenen K_2SO_4 durch Fällen mit $BaCl_2$-Lösung durchführen. Der Widerstand einer Pastille von 2 mm Dicke aus äquimolekularen Mengen von K_2CO_3 und $BaSO_4$ ist bei 500° noch sehr groß, nämlich 10^4 ∽, bei 650° ist er auf etwa 300 ∽ gesunken. Man kann also sagen, daß der gefundene Umsatz wirklich durch eine Reaktion der kristallisierten Salze bedingt ist. Unter der wäßrigen Lösung bildet sich

---

[1]) Guldberg und Waage l. c.
[2]) Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890 38. 310.

beim Vorhandensein äquimolekularer Mengen von K_2CO_3 und $BaSO_4$ mehr $BaSO_4$ als $BaCO_3$.

3. Na_2CO_3 und $PbSO_4$.

Die erste und zweite Erhitzungskurve des Gemenges von Na_2CO_3 und $PbSO_4$ fallen zusammen. Doch macht sich der merkliche Anfang der Reaktion durch das Auftreten des gelben PbO bei 550° bemerkbar, da das bei der Reaktion entstandene $PbCO_3$ schon bei 285° in PbO und CO_2 zerfällt. Hält man das Gemenge bei 600° 5 Minuten lang, so haben sich 29,9 % gebildet. Die Analyse wurde durch Extrahieren des PbO mit alkoholischer Essigsäure ausgeführt. Der Widerstand einer 2 mm dicken Pille dieser Mischung zeigt bei 500° etwa 10^1 ⌒ bei 650° 300 ⌒.

4. K_2CO_3 und $PbSO_4$.

Die zweite Erhitzungskurve eines Gemenges äquimolekularer Mengen von K_2CO_3 und $PbSO_4$ zeigte keine Abweichung von der ersten Erhitzungskurve. Da K_2CO_3 an der Luft leicht Wasser anzieht, so wurden die beiden trockenen Salze bei 100° miteinander gemengt. Nach der Gelbfärbung des Gemenges zu urteilen, geht die Reaktion bei 500° schon mit merklicher Geschwindigkeit vor sich. Wurde das Gemenge 5 Minuten auf 600° gehalten, so hatte sich 40,9 % PbO gebildet. Bei 500° war der Widerstand einer 2 mm dicken Pastille der Gemenge noch etwa 10^4 ⌒.

Außerdem wurden noch die in folgender Tabelle angegebenen Salzgemenge untersucht:

Tabelle 1.

Gemenge	Reaktionswärme in Cal.
$K_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow$	29,4 Cal
$Na_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow$	23,0 „
$K_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow$	27,5 „
$NaCO_3 + MgSO_4 \rightarrow$	20,5 „
$Na_2CO_3 + ZnSO_4 \rightarrow$	28,2 „
$Na_2CO_3 + ZnSO_4 \rightarrow$	22,1 „

Die erste Erhitzungskurve unterscheidet sich von der zweiten bei allen diesen äquimolekularen Gemengen nicht, obwohl, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, die Reaktionswärmen recht erhebliche sind. Hieraus ist zu schließen, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktionen sehr gering ist, denn ein Umsatz von 3 % bei einer Größenordnung der angegebenen Reaktionswärme bewirkt, daß die erste Erhitzungskurve von der Temperatur des Beginns der Reaktion an deutlich oberhalb der zweiten liegt. Analytisch ließen sich diese Reaktionen nicht verfolgen, da nach dem Übergießen mit Wasser ein erheblicher Umsatz eintritt. Auch bei

denjenigen Reaktionen, bei denen der Umsatz analytisch verfolgt werden konnte, und die in folgender Tabelle zusammengestellt sind, ist der Umsatz bei schnellem Erhitzen auf 600° und darauf folgender Abkühlung sehr gering. Nur wenn die betreffenden Gemenge längere Zeit bei 600° gehalten werden, wächst der Umsatz erheblich an.

Tabelle 2.

Gemenge	Reaktionswärme in Cal	Umsatz bei 600° 5 Minuten gehalten
$Na_2CO_3 + BaSO_4 \rightarrow$	1,37 Cal	12,9 %
$K_2CO_3 + BaSO_4 \rightarrow$	9,0 „	22,5 %
$Na_2CO_3 + PbSO_4 \rightarrow$	6,6 „	29,9 %
$K_2CO_3 + PbSO_4 \rightarrow$	7,0 „	40,9 %

Die Reaktionswärmen der in Tabelle 2 aufgeführten Salzpaare ist sehr viel geringer als die in der Tabelle 1, und doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit der in der ersten Tabelle aufgeführten Salzpaare nicht größer als die in der zweiten. Es ist also eine allgemeine Eigenschaft der Karbonate und Sulfate, langsam miteinander bei Temperaturen bis 600° zu reagieren. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, reagiert K_2CO_3 mit $BaSO_4$ und $PbSO_4$ viel stärker als Na_2CO_3, obgleich K_2CO_3 (Sm 894°) einen höheren Schmelzpunkt hat als Na_2CO_3 (Sm 852°). Dieser Befund erklärt sich wohl daraus, daß K_2CO_3 bei 410° einen Umwandlungspunkt hat.

Weitere von Spring untersuchte Reaktionen.

1. Spring[1]) mischte durch Schmelzen getrocknetes, fein gepulvertes KNO_3 mit Na-azetat, das ebenfalls gepulvert und von seinem Kristallwasser möglichst durch Schmelzen „bei Rotglut" befreit war. Diese Mischung stellte er vier Monate in einen Exsikkator. An der Luft zerfloß das Gemenge nach kurzer Zeit. Da KNO_3 und Na-azetat keineswegs hygroskopisch sind, wohl aber das bei der Umsetzung entstehende K-azetat und $NaNO_3$, so nahm Spring an, daß die Stoffe in festem Zustande reagiert haben. Erhitzte er das Gemenge von KNO_3 und Na-azetat drei Stunden in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade, so schmilzt es.

Meyerhoffer[2]) konnte diesen Befund Springs nicht bestätigen.

[1]) Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. 1888 2. 537.
[2]) Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 1890 38. 314.

Da bei der doppelten Umsetzung $KNO_3 + CH_3COONa \rightarrow Na\,No_3 + CH_3COOK$ nach den Bildungswärmen der Salze, die Thomson angegeben hat 2,81 Cal, nach denen von Berthelot 2,9 Cal gebunden werden, ist dieser Reaktionsverlauf in festem Zustande nicht zu erwarten.

In der Tat tritt ein Schmelzen des äquimolekularen Gemenges von KNO_3 und Na-azetat im zugeschmolzenen Rohre bei 100° nicht ein. Dieses Gemenge beider Salze zieht sowohl kurz nach seiner Darstellung bei gewöhnlicher Temperatur als auch nach dem Erhitzen auf 100° Wasser an, weil das Na-azetat sein Kristallwasser anzieht und dabei in Reaktion tritt.

2. Ein Gemenge von Kupferfeilicht mit gepulvertem $Hg\,Cl_2$, das durch Sublimation vollständig getrocknet war, brachte Spring[1]) in eine verschlossene Röhre, die er von Zeit zu Zeit umschüttelte. Nach einem Zeitraum von vier Jahren soll das Gemenge von Cu und $Hg\,Cl_2$ vollständig in $Cu\,Cl$ und $Hg\,Cl$ übergegangen sein.

Nach der Reaktionswärme, die für die Umsetzung $Cu + Hg\,Cl_2 \rightarrow Cu\,Cl + Hg\,Cl$ 10,9 Cal beträgt, ist dieser Verlauf der Reaktion möglich.

Erhitzt man durch Reduktion von Cu O-Pulver mit Wasserstoff gewonnenes Kupfer mit einem Überschuß von trockenem $Hg\,Cl_2$ bei 200°, hält einige Zeit bei dieser Temperatur, pulvert das erkaltete Gemenge und erhitzt wieder, so verschwindet die Farbe des metallischen Kupfers und das Pulver erhält eine grünlich-weiße Farbe. Durch Extraktion des Sublimats mit Äther und Wägen des Rückstandes wurde ein Umsatz von 75 % ermittelt. Diese Reaktion verläuft in der Tat so, wie Spring angegeben hat.

[1]) Spring, Zeitschr. f. phys. Chem. 1888 2. 537.

Doppelte Umsetzungen von Ag_2CO_3 mit Natriumhalogenen.

Bekanntlich kann man Silberhalogene durch Schmelzen mit Soda aufschließen. In der Schmelze würde sich ein Gleichgewicht herstellen, wenn nicht das gebildete Ag_2CO_3 sofort in 2 Ag, CO_2 und O sich spalten würde. Im festen Zustande ist nach den Wärmetönungen nicht die Umsetzung von Silberhalogenen mit Na_2CO_3, sondern die von Ag_2CO_3 mit Natriumhalogenen zu erwarten, denn die Reaktionswärme von Ag_2CO_3 mit Na J beträgt 29,6 Cal, mit Na Br 9,5 Cal und mit Na Cl 18,0 Cal.

In der Tat wirkt beim Erhitzen bis 200° Na_2CO_3 weder auf Ag J noch auf Ag Br oder Ag Cl ein. Dagegen tritt wohl ein Umsatz ein, wenn man Ag_2CO_3 mit Natriumhalogenen erhitzt.

Frisch hergestelltes Ag_2CO_3 auf 150° erhitzt, behält nach dem Abkühlen seine gelbe Farbe. Äquimolekulare Gemenge von Ag_2CO_3 und Na J färben sich beim Zerreiben im Mörser hellbraun. Beim Liegen an der Luft erwärmt sich das Gemenge nach einigen Minuten, backt zusammen und wird tiefer braun. Das Na J zieht bekanntlich Wasser an und bildet das Hydrat Na J $5H_2O$. Erhitzt man das Gemenge ohne es zu mörsern auf 150°, so wird es unter CO_2-Abspaltung und Bildung von Ag_2O schwarz-braun. Die erste Erhitzungskurve liegt von 150° an etwas oberhalb der zweiten Erhitzungskurve. Die Wärme, die für die Abspaltung der CO_2 aus dem Ag_2CO_3 verbraucht wird, ist also kleiner als die Reaktionswärme der doppelten Umsetzung. Zur Bestimmung des Umsatzes bei der Einwirkung von Natriumhalogenen auf Ag_2CO_3 wurden äquimolekulare Gemenge 5 Minuten bei 200° gehalten. Bei dieser Temperatur hat sich das Ag_2CO_3 vollständig zersetzt. Darauf wurde das Gemenge auf 400° erhitzt, um das Ag_2O in Silber überzuführen. Nach der Extraktion des gebildeten Silberhalogens mit verdünnter KCN- oder NH_3-Lösung wurde folgender Umsatz des Ag_2CO_3 in Silberhalogen gefunden:

Tabelle 3.

Doppelte Umsetzung	Umsatz
$Ag_2CO_3 + 2\ Na\,J \rightarrow$	45,0 %
$Ag_2CO_3 + 2\ Na\,Br \rightarrow$	26,4 %
$Ag_2CO_3 + 2\ Na\,Cl \rightarrow$	13,8 %

Dopplete Umsetzungen von basischen Oxyden mit Sulfaten und Nitraten.

1. Ba O und Zn SO_4.

Ein Gemisch von käuflichem Ba O (2,5 % Wassergehalt) und entwässertem Zn SO_4[1]) gab beim Erhitzen bei 340° eine starke Wärmeentwicklung. Die Temperatur stieg rasch auf 600° und fiel dann wieder auf die Ofentemperatur ab. Stellte man sich durch Erhitzen von Ba CO_3 und Kohle auf 1100° trockenes Ba O her, vermischte das noch warme Oxyd mit der äquimolekularen Menge Zn SO_4 und nahm eine Erhitzungskurve auf, so fiel der stürmische Temperaturanstieg weg, wohl aber blieb ein deutliches Ansteigen der Temperatur bei 340°. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist also, nach den Erhitzungskurven zu urteilen, mit wasserhaltigem Ba O größer als mit trockenem[2]). Da Ba-azetat in Alkohol schwer löslich ist, Zn-azetat dagegen sich leicht löst, wurde durch Extrahieren des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Essigsäure das Zn O herausgelöst. Nach Verdampfen des Alkohols wurde das Zn als Sulfid gefällt und im Rosetiegel gewogen. Der Widerstand einer 2 mm dicken Pastille aus wasserhaltigem Ba O fiel bei 310° von 10^5 ∩ auf etwa 50 ∩. Etwa dieselbe Widerstandsabnahme zeigte auch eine Pastille aus äquimolekularen Mengen von wasserhaltigem Ba O und trockenem Zn SO_4. Aus Ba CO_3 und Kohle durch Glühen hergestelltes Ba O zeigte bei 450° 10^5 ∩ bei 500° 10^4 ∩. Etwa dieselbe Widerstandsabnahme zeigten Pastillen der Gemenge von trockenem Ba O und Zn SO_4.

2. Ba O und Pb SO_4.

Ein Vergleich der nach Beginn der Reaktion bei 330° rasch ansteigenden Erhitzungskurve bei Gemengen von wasserhaltigem Ba O mit der langsam ansteigenden bei Gemengen mit trockenem Ba O zeigt, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung durch geringe Mengen von Wasser stark erhöht wird.

Eine Analyse nach dem Erhitzen des Gemenges auf 650° ergab, daß sowohl bei Anwendung von wasserhaltigem als auch von trockenem Ba O etwa 95 % umgesetzt waren. Der Grund der Umsetzung wurde durch Extrahieren mit alkoholischer Essigsäure bestimmt. Denn von den vier im Reaktionsprodukt enthaltenen Stoffen löst sich in alkoholischer Essigsäure nur das Pb O leicht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das Blei als

[1]) Hedvall. Zeitschr. f. anorg. n. allg. Chem. 1923, 128. 1.
[2]) Hedvall. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1924.

Sulfat gefällt und gewogen. Durch Widerstandskurven lassen sich auch hier die trockenen Gemenge von solchen mit wenig Wassergehalt leicht unterscheiden. Während eine Pille der trockenen bei Anfang der Reaktion bei 340° etwa 10^6 Ω zeigt, hat eine Pille mit 2,5 % Wassergehalt bei derselben Temperatur etwa 40 Ω.

3. Sr O und Pb SO_4.

Sowohl bei Gemengen von käuflichem Sr O (2,3 % Wasser) wie von solchen mit Sr O, das aus Sr CO_3 und Kohle durch Erhitzen auf 950° dargestellt war, begann die Abweichung der ersten Erhitzungskurve von der zweiten bei 450°. Doch geht, wie aus den Erhitzungskurven zu sehen ist, die Reaktion mit wasserhaltigem Sr O rascher vor sich. In beiden Fällen ergab sich nach dem Erhitzen auf 650° ein Umsatz von etwa 93 %. Eine Pastille aus Sr O mit 2,3 % Wassergehalt zeigte bei 460° eine diskontinuierliche Änderung des elektrischen Widerstandes, von etwa 10^5 Ω fiel er auf etwa 10^2 Ω. Dieselbe Widerstandsänderung bei derselben Temperatur zeigten auch Pastillen aus äquimolekularen Gemengen von wasserhaltigem Sr O und trockenem Pb SO_4. Das aus Sr CO_3 und Kohle durch Glühen hergestellte Sr O zeigte bei 500° 10^5 Ω bei 550° 10^4 Ω. Etwa denselben Widerstand zeigten Pastillen aus Gemengen von trockenem Sr O und Pb SO_4.

4. Ca O und Pb SO_4.

Die Abweichung der ersten Erhitzungskurve von der zweiten beginnt bei Gemengen von Ca O und Pb SO_4 bei 510°. Doch kann man schon bei 480° das Auftreten kleiner gelber Pb O-Körner unter dem Mikroskop beobachten. Die Analyse wurde durchgeführt durch Ausziehen des leichtlöslichen Pb O durch alkoholische Essigsäure. Nach dem Fällen als Pb SO_4 und Wägen konnte der Umsatz berechnet werden. Die Widerstandskurve zeigt bis 700° keine diskontinuierliche Änderung.

5. Ca O und Zn SO_4.[1])

Durch Extraktion des sich bei 520° bildenden Zn O mit alkoholischer Essigsäure wurde die umgesetzte Menge bestimmt. Der Widerstand einer 2mm dicken Pille zeigt bis 700° keinen plötzlichen Anstieg.

6. Ca O und Cu SO_4.[1])

Beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges von Ca O und entwässertem Cu SO_4 weicht die erste Erhitzungskurve bei 510° von der zweiten ab. Zur Bestimmung der Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt im Wasserstoffstrom auf 300° erwärmt. Dabei

---

[1]) Hedvall, Zeitschr. f. anorg. n. allg. Chem. 1923, 128. 1.

wurde das bei der Umsetzung gebildete Cu O zu metallischem Cu reduziert. Nach dem Erkalten im H_2-Strom wurde das Gemenge zur Entfernung des nicht umgesetzten Cu SO_4 mit NH_3-Lösung behandelt, das metallische Cu in verdünnter HNO_3 gelöst und als Sulfid bestimmt. Aus der Widerstandskurve kann man einen Schluß auf das Auftreten von Schmelzen nicht ziehen, da das sich bei der Reaktion bildende Cu O bei 500° nur noch einen Widerstand von etwa 100 ⌒ hat.

7. Ca O und Ag NO_3.

Äquimolekulare Mengen von Ca O und Ag NO_3 setzen sich bei 180° etwas oberhalb des Umwandlungspunktes des Ag NO_3, der bei 160° liegt, mit merklicher Geschwindigkeit um[1]). Schon etwas über 200° ist das Gemenge teilweise geschmolzen. Da sich bei der Umsetzung gut leitendes Ag_2 O bildet, kann man aus den Widerstandskurven nicht ersehen, wann die ersten eutektischen Schmelzen auftreten. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde das Reaktionsprodukt bei 80° im H_2-Strom erhitzt, wodurch das Ag_2 O zu metallischem Ag reduziert wurde. Nach Entfernung des nicht umgesetzten Ag NO_3 mit NH_3-Lösung wurde das Silber gelöst und als Chlorid bestimmt.

8. Ca O und Ag_2 SO_4.

Gemenge von Ca O und Ag_2 SO_4 reagieren etwas oberhalb des Umwandlungspunktes des Ag_2 SO_4[1]). Der Umsatz wurde durch Bestimmen des bei dieser Temperatur aus dem gebildeten Ag_2 O entstehenden metallischen Silbers nach Herauslösen des nicht umgesetzten Ag_2 SO_4 mit NH_3-Lösung festgestellt. Die Leitfähigkeit einer Pille des Gemenges ist bei der Reaktionstemperatur wegen der Bildung des metallischen Silbers sehr groß.

9. Pb O und Zn SO_4.

Die erste Erhitzungskurve des Gemenges von Pb O und Zn SO_4 weicht von der zweiten bei 490° ab. Die gelbe Farbe des Gemenges geht allmählich in weiß über. Die Analyse wurde durch Extrahieren des Pb O durch alkoholische Essigsäure und Fällen als Sulfat durchgeführt. Die Widerstandskurve einer 2 mm dicken Pille zeigt bei 675° eine diskontinuierliche Widerstandsabnahme, die auf die Bildung einer eutektischen Schmelze hinweist. Bei dieser Temperatur fällt die erste Erhitzungskurve mit der zweiten noch nicht wieder zusammen.

10. Pb O und Mg SO_4.

Die beiden Erhitzungskurven äquimolekularer Mengen Pb O und Mg SO_4 fallen zusammen. Durch Analyse des Reaktions-

[1]) Hedvall, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1924, 135. 67.

produktes, die durch Extrahieren des Pb O mit alkoholischer Essigsäure ausgeführt wurde, wurde festgestellt, daß die Umsetzung bei etwa 490° beginnt.

11. Pb O und Cu SO_4.

Bei 495° beginnt nach der Erhitzungskurve die Umsetzung zwischen Pb O und Cu SO_4. Wegen des bei höherer Temperatur gut leitenden Cu O kann aus der Widerstandskurve kein Schluß auf das Auftreten eutektischer Schmelzen gezogen werden. Durch Extraktion des Pb O mit alkoholischer Essigsäure wurde der Umsatz bestimmt.

12. Pb O und Ag NO_3 13. Pb O und Ag_2 SO_4.

Äquimolekulare Gemenge dieser Salze reagieren etwas oberhalb des Umwandlungspunktes der Silbersalze, der für Ag NO_3 bei 160° und für Ag_2 SO_4 bei 410° liegt. Bevor die zweite Erhitzungskurve die erste wieder erreicht, waren in beiden Fällen die Gemenge teilweise geschmolzen. Eine Ermittlung der niedrigsten eutektischen Schmelze durch die Messung des elektrischen Widerstandes ist nicht möglich, da sich bei der Reaktion gut leitende Stoffe bilden.

Die Bildungswärme in Mol mal der umgesetzten Menge in Mol dividiert durch die Größe der Fläche zwischen der ersten und zweiten Erhitzungskurve muß einen unveränderlichen Wert haben. In der Tat ist aus der Tabelle 4 zu ersehen, daß dieser Wert nur von 0,178 bis 0,206 schwankt.

Tabelle 4.

Doppelte Umsetzung	Reaktionswärme in Cal	Umsatz in Molen	Größe der Fläche in mm_2	Konstante	Beginn der Reaktion
Ba O + Zn SO_4 ➤	48,4	0,948	227,5	0,203	340°
Ba O + Pb SO_4 ➤	47,9	0,952	222,7	0,202	330°
Sr O + Pb SO_4 ➤	34,2	0,935	156,7	0,206	450°
Ca O + Pb SO_4 ➤	21,5	0,921	104,2	0,190	510°
Ca O + Zn SO_4 ➤	23,0	0,931	104,9	0,204	520°
Ca O + Cu SO_4 ➤	26,1	0,968	129,6	0,206	510°
Ca O + Ag NO_3 ➤	30,1	0,922	—	—	175°
Ca O + Ag_2 SO_4 ➤	30,0	0,932	—	—	425°
Pb O + Zn SO_4 ➤	21,3	0,941	113,6	0,178	490°
Pb O + Mg SO_4 ➤	7,6	0,103	—	—	490°
Pb O + Cu SO_4 ➤	22,8	0,951	105,8	0,204	495°
Pb O + 2 Ag NO_3 ➤	29,2	0,921	—	—	175°
Pb O + 2 Ag_2 SO_4 ➤	28,4	0,93	—	—	425°

Vergleicht man den Beginn der doppelten Umsetzungen der trockenen Oxyde mit den Sulfaten und Nitraten, so sieht man, daß Ba O immer bei etwa 340°*), Ca O bei 510°*) und Pb O bei

*) Hedvall, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 1923, 12. 7.

etwa 490° mit merklicher Geschwindigkeit zu reagieren beginnt, mit Ausnahme der Fälle, in denen ein Umwandlungspunkt des anderen Salzes vorhanden ist. In diesem Falle bestimmt das Salz mit der Umwandlung den Beginn der Reaktion*). Der größte Teil der doppelten Umsetzungen verläuft, wie durch die Messung des elektrischen Widerstandes festgestellt werden konnte, bis zum möglichen Umsatz ohne Vorhandensein von nachweisbaren Flüssigkeitsmengen. Folgende Tabelle gibt Auskunft über den Zusammenhang des Temperatur-Intervalls der Umsetzung und der starken Zunahme der Leitfähigkeit.

Tabelle 5.

Doppelte Umsetzung	Temp.-Intervall der Umsetzung	Temp.-Intervall der starken Abnahme des Widerstandes
$CaO + Cu\,SO_4 \rightarrow$	510°—700°	510°—550°
$CaO + 2\,Ag\,NO_3 \rightarrow$	175°—210°	175°—180°
$CaO + Ag_2\,SO_4 \rightarrow$	425°—500°	410°—430°
$PbO + Cu\,SO_4 \rightarrow$	495°—700°	490°—510°
$PbO + Ag_2\,SO_4 \rightarrow$	425°—500°	410°—430°
$PbO + 2\,Ag\,NO_3 \rightarrow$	175°—210°	175°—180°
$PbO + Zn\,SO_4 \rightarrow$	490°—700°	600°—700°
$CaO + Pb\,SO_4 \rightarrow$	510°—700°	600°—790°
$CaO + Zn\,SO_4 \rightarrow$	520°—680°	600°—790°
$BaO + Zn\,SO_4 \rightarrow$	340°—550°	550°—800°
$BaO + Pb\,SO_4 \rightarrow$	330°—550°	550°—810°
$SrO + Pb\,SO_4 \rightarrow$	450°—580°	550°—800°
$PbO + Mg\,SO_4 \rightarrow$	490°—590°	600°—780°

Die erste Gruppe der Tabelle enthält die Umsetzungen, bei denen das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur einen Aufschluß über das Auftreten von eutektischen Schmelzen nicht gibt, weil durch Bildung gut leitender Stoffe das Leitvermögen zu Beginn der Reaktion stark zunimmt.

Bei der Umsetzung der zweiten Gruppe tritt noch innerhalb des Temperatur-Intervalls der Umsetzung eine starke Abnahme des Widerstandes ein. Da diese Abnahme erst gegen Ende der Reaktion eintritt, so ist es möglich, durch Umrühren während der Reaktion die Umsetzung vor Beginn der Widerstandsverminderung zu Ende zu führen.

Die doppelten Umsetzungen der dritten Gruppe gehen bis zum möglichen Umsatz vor sich, ehe die starke Widerstandsabnahme auftritt.

*) Hedvall, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 1923, 12. 7.

Es wäre an die Möglichkeit zu denken, daß die doppelten Umsetzungen im gasförmigen Zustande vor sich gehen, indem der Säurerest sich abspaltet und sich mit dem Oxyd verbindet. Doch hat schon Hedvall[1]) darauf hingewiesen, daß dieser Reaktionsverlauf sehr unwahrscheinlich ist, da eine merkliche Abspaltung von SO_3 bei sehr viel höheren Temperaturen beginnt als die Reaktion der doppelten Umsetzung:

Tabelle 6.

Salz	Beginn der merklichen Zersetzung	Beginn der Reaktion: mit Ba O	mit Ca O	mit Pb O
Zn SO_4	830°	340°	520°	—
Pb SO^0	900°	330°	510°	—
Mg SO^0	940°	—	—	490°
Cu SO^0	660°	—	—	495°

[1]) Hedvall, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1922, 122. 181.

Zur Kinetik der doppelten Umsetzungen.

A. Die Verdickungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes.

Preßt man eine Pastille aus Pb O und eine aus $Ag NO_3$ aufeinander, bringt sie dann in einen auf 170° vorgewärmten Ofen und mißt nach dem Erkalten der Pillen die Dicken der schwarz gefärbten Schicht der Reaktionsprodukte, bestehend aus dem Gemenge von $Ag_2 O$ und $Pb (NO_3)_2$, so findet man folgende Dicken in 0,01 mm.

Tabelle 7.

$Pb O + Ag NO_3$ bei 170° erhitzt.

t Minuten	l beobachtet	berechnet	Differenz
5	25	25,8	−0,8
10	30	28,8	+1,2
20	37	31,8	−0,8

Die Grenzschicht der Reaktionsprodukte war sowohl nach der Pb O auch nach der $Ag NO_3$-Seite sehr scharf, weil schon sehr geringe Mengen von $Ag_2 O$ eine starke Schwarzfärbung hervorrufen. Die Dicken C liegen, wenn man sie in Abhängigkeit von log t aufträgt, auf einer Geraden. Der mathematische Ausdruck dieser Geraden ist:

$$l = 0{,}10 \log t + 18{,}8.$$

B. Abhängigkeit des isothermen Umsatzes von der Zeit.

Ein äquimolekulares Gemenge von trockenem pulverförmigem PbO und $Zn SO_4$ wurde auf 600° erhitzt und von Zeit zu Zeit dem Reaktionsprodukte Proben entnommen, in denen das Pb O mit alkoholischer Essigsäure extrahiert wurde.

Während der Extraktion bildeten sich keine merklichen Mengen von $Pb SO_4$. Aus den extrahierten Pb O.-Mengen wurde der Umsatz berechnet. Wie zu erwarten, wird der prozentige Umsatz u in Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit ebenfalls durch eine Gerade dargestellt:

$$u = 0{,}219 \log t + 38.$$

Tabelle 8.

$PbO + ZnSO_4$ bei 600° erhitzt (lose).

t Minuten	u gefunden	u berechnet	Differenz
5	53,8 %	53,3 %	+10,2
10	61,0 %	59,5 %	+1,1
20	69,1 %	66,5 %	+2,6
30	70,7 %	70,4 %	+0,6

Preßt man aus den äquimolekularen Mengen von PbO und $ZnSO_4$ Pastillen, so wird nach 5 Minuten langem Erhitzen bei 600° 5,4 %, nach 30 Minuten langem Erhitzen noch 1 % weniger umgesetzt als im losen Pulvergemisch.

Tabelle 9.

$PbO + ZnSO_4$ bei 600° erhitzt (gepreßt).

t Minuten	u gefunden	u berechnet	Differenz
5	48,4 %	49,0 %	−0,6
10	58,0 %	57,2 %	+0,8
20	66,5 %	65,4 %	+1,1
30	69,7 %	68,2 %	+1,5

$$u = 0{,}272 \log t + 30$$

Durch Umrühren des Gemenges von PbO und $ZnSO_4$ während der Reaktion mittels eines mechanisch getriebenen Rührers konnte der Umsatz recht bedeutend vergrößert werden, nämlich nach einer Rührdauer von 30 Minuten bei 600° von 70,7 % im ruhenden Pulver auf 92,1 % im umgerührten Pulver.

Auch durch Zerreiben des Gemenges nach seiner Erhitzung und Wiederholung der Erhitzung läßt sich die Ausbeute erhöhen. Die folgenden Versuche beziehen sich auf eine Erhitzungsdauer von je 5 Minuten.

Tabelle 10.

Zahl der Erhitzungen	Umsatz
1	53,8 %
2	74,1 %
3	82,2 %

C. Die Reaktionsfähigkeit von Kieselsäureanhydrid als Quarz und als Glas.

Äquimolekulare Mengen von Ca O oder Pb O mit Quarz und Si O_2-Glas, deren Korngröße möglichst gleichgemacht wurde und 0,005 mm betrug, wurden eine Minute bei 600° erhitzt.

Die folgende Tabelle gibt die Analysenresultate an:

Tabelle 11.

Reaktionsgemenge	Umsatz
Ca O + Quarz	2,0 %
Ca O + Si O_2-Glas	10,8 %
Pb O + Quarz	5,1 %
Pb O + Si O_2-Glas	12,3 %

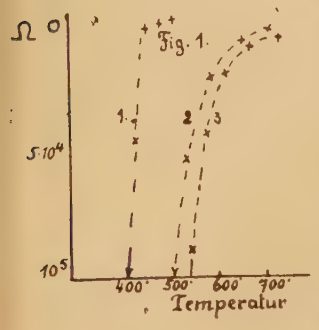
Bekanntlich wirken Lösungen auf dieselben Stoffe im isotropen Zustande sehr viel schneller ein als auf dieselben im anisotropen Zustande, ein Verhalten, das von T. Lemberg mit vielen Beispielen belegt wurde. Auch für die Reaktionen in pulverförmigen Gemengen gilt dieselbe Regel.

Über die Einwirkung von Sr O und Pb O auf Silikate und Tonerde beim Erhitzen.

Bariumoxyd und Calciumoxyd wirken beim Erhitzen bei etwa 300° resp. 550° auf tonerdehaltige Silikate stark ein. Es war zu vermuten, daß Strontiumoxyd in ganz ähnlicher Weise wirken würde. Auch Bleioxyd mußte wegen seiner großen Ähnlichkeit mit den Erdalkalien Silikate und Tonerde angreifen.

1. Wirkung von Strontiumoxyd auf Silikate.

Käufliches Strontiumoxyd enthält etwa 3 % Wasser. Preßt man aus einem solchen Präparat eine Pastille von 2 mm Dicke und bestimmt ihr elektrisches Leitvermögen, so erhält man die Kurve 1 in Figur 1.



Zwischen 400° und 460° nimmt der Widerstand von 10^5 ∩ auf etwa 10 ∩ ab. Man kann aber wasserfreies Sr O darstellen durch Erhitzen von Sr CO_3 und Kohle auf 1000°, das noch etwas Kohle und Spuren von Kohlendioxyd enthält. Dieses Präparat gibt die Widerstandskurve 2 in Fig. 1. Bei 500° zeigt die Pille den Widerstand 10^5 ∩, bei 600° $2 \cdot 10^3$ ∩. Ein geringer Wassergehalt des Sr O ist also an dem Unterschied der Widerstandskurven leicht zu erkennen. Mischt man das wasserhaltige Präparat mit Quarz oder Silikaten,

so erhält man an Pastillen aus diesen Mischungen Widerstandskurven, die sich von der Kurve 1 in Figur 1 nur durch ein wenig größeren Widerstand bei denselben Temperaturen unterscheiden. Mischt man dagegen das trockene Sr O mit Quarz oder Silikaten, so erhält man Widerstandskurven, die der in Figur 1 Kurve 3 gleichen. Mischt man das trockene Sr O mit folgenden trockenen Silikaten, erhitzt die etwas zusammengestampften Pulver 5 Minuten auf 600° und führt dann eine Analyse in der früher[1]) beschriebenen Weise aus, so ergibt sich, daß sich folgende Mengen des Silikates umgesetzt haben. Außerdem ist in folgender Tabelle noch die aufgeschlossene Menge von Tonerde und Kieselsäure in dem umgesetzten Silikat angegeben:

Tabelle 12.

	Silikat	AC_2O_3	$Si O_2$
Nephelin	10,3 %	77,1 %	22,9 %
Leucit	7,8 %	79,3 %	20,7 %
Orthoklas	6,1 %	76,4 %	23,6 %
gefällte $Si O_2$	—	—	2,2 %
Quarz	—	—	1,9 %
Tonerde	—	13,2 %	—

Die Erhitzungskurven von Sr O mit Quarz und gefällter Kieselsäure zeigen bei 450° eine deutliche Abweichung der Erhitzungskurve von der Ofenkurve[2]). Die Einwirkung von Sr O auf Orthoklas' Lencit und Nephelin beginnt bei etwa 435°. Die Abweichung der Erhitzungskurve von der Ofenkurve ist beim Orthoklas nach dem Quarz am größten, kleiner beim Lencit, sehr gering beim Nephelin. Bei Mischungen von Sr O und Al_2O_3 konnte keine Abweichung der ersten Erhitzungskurve von der zweiten festgestellt werden. Wurden wasserhaltige Sr O Silikat-Mischungen angewandt, so trat der Beginn der Reaktion auf der Erhitzungskurve viel deutlicher hervor, doch war die Temperatur des Beginns im wesentlichen dieselbe. Auf die Temperatur des Beginns der Reaktion scheint der Wassergehalt kaum einen Einfluß zu haben, wohl aber hat er einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Da die Fläche zwischen der ersten und zweiten Erhitzungskurve proportional ist dem Produkt aus Reaktionswärme und Umsatz in Molen, so folgt aus den beschriebenen Beziehungen der ersten Erhitzungskurve zur Ofenkurve, daß die Reaktionswärme zwischen Sr O und Al_2O_3 viel kleiner sein muß als die Reaktionswärme von Sr O und $Si O_2$. Aus diesem Grunde wächst natürlich mit steigendem $Si O_2$-Gehalt der Silikate die Abweichung der ersten von der zweiten Erhitzungskurve.

[1]) Tammann und Grevemeyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 136, Seite 118.

[2]) Die frühere Angabe (Zeitschr. f. anorg. Chem. 127), daß Sr O schon bei 200° nach der Erhitzungskurve auf $Si O_2$ und Al_2O_3 zu reagieren beginnt, trifft nicht zu, wahrscheinlich infolge eines Fehlers am Thermoelement.

2. Wirkung von Bleioxyd auf Silikate und Tonerde.

Mostowitsch[1]) erhitzte Bleioxyd und Kieselsäure in verschiedenen Mengenverhältnissen bis zum Schmelzen und schloß aus dem Anfang der Sinterung auf die Temperatur des Beginns der Reaktion, den er bei etwa 700° angibt. Hilpert[2]) hat ein Zustandsdiagramm der Mischungen Bleioxyd- Bleimetasilikat ausgearbeitet. Die beiden niedrigsten eutektischen Punkte, bei denen $3\,PbO.2\,SiO_2$ und $PbO.SiO_2$ mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind und $2\,PbO.SiO_2$ und $3\,PbO.2\,SiO_2$ mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind, liegen bei 675°.

Auf den Erhitzungskurven der Mischungen von trockenem PbO mit trockenem Quarz, Silikaten und Tonerde finden sich bis 710° keine Abweichungen der ersten Erhitzungskurve von der zweiten. Da bei diesen Mischungen die Methode der Erhitzungskurven keinen Hinweis auf den Reaktionsverlauf gibt, mußte er durch Analyse der auf bestimmte Temperaturen 1 Minute lang gehaltenen Mischung verfolgt werden. Zur Bestimmung der umgesetzten Menge des Bleioxyds wurde das Reaktionsprodukt mit alkoholischer Essigsäure extrahiert. Diese Lösung enthielt auf 100 ccm Alkohol 1 ccm Essigsäure und 1 g Ammoniumazetat. Die Extraktion wurde so lange fortgesetzt, bis das Extraktionsmittel kein PbO mehr aufnahm. Nach Zugabe von Wasser zum Filtrat und Verdampfen des Alkohols wurde das Blei als Sulfat gefällt und gewogen. Die in Reaktion getretene Menge von PbO ist in folgender Tabelle angegeben:

Tabelle 13.

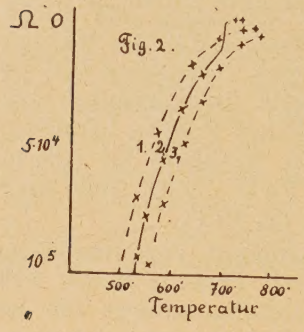
Erhitzt auf	600°	650°	710°	1 Minute
Nephelin	6,5 %	—	27,7 %	
Leucit	5,6 %	—	21,8 %	
Orthoklas	3,9 %	—	13,2 %	
gefällte SiO_2	4,0 %	—	—	
Quarz	3,1 %	8,0 %	23,5 %	
Tonerde	15,1 %	—	42,1 %	

Aus der Tabelle geht hervor, daß Tonerde bedeutend stärker von Bleioxyd angegriffen wird als Kieselsäure. Es scheinen ganz allgemein basische Oxyde auf Tonerde schon bei tieferen Temperaturen einzuwirken als auf Kieselsäure. Hiervon macht man auch bei der Reinigung des Bauxits Gebrauch, indem man denselben mit Soda gemengt auf Rotglut unterhalb des Schmelzpunktes der Soda erhitzt. Hierbei bildet sich wasserlösliches Aluminat, während Kieselsäure und Eisenoxyd nicht in Lösung gehen.

Die PbO Silikat-Mischungen backen nach dem Erhitzen etwas zusammen. Ihre Farbe hatte sich nicht merklich geändert. Die

[1]) Mostowitsch, Metallurgie, 4, 647. 55.
[2]) Ber. Ber. 1910, 2565.

Kurve des elektrischen Widerstandes von 2 mm dicken Pillen aus Pb O ist durch die Kurve 1 in Figur 2 wiedergegeben.



Der Widerstand nimmt schon weit unterhalb der Temperatur des Schmelzpunktes, der bei 876° liegt, stark ab.

Die Widerstandskurven der Mischungen von Pb O mit Silikaten gibt die Kurve 2 Figur 2 wieder. Hier beginnt die Abnahme des Widerstandes bei etwas höheren Temperaturen, und bei 675° nimmt der Widerstand diskontinuierlich von $2 \cdot 10^4 \backsim$ auf etwa $10 \backsim$ ab, weil sich hier die eben erwähnte eutektische Schmelze bei 675° gebildet hat. Auf der Widerstandskurve von Pb O und Al_2O_3 fehlt diese diskontinuierliche Abnahme, wie Kurve 3 Figur 2 zeigt.

Bleialuminat kann auf folgende Weise dargestellt werden. Man mischt molekulare Mengen von Pb O und Al_2O_3, erhitzt unter Rühren auf etwa 700°, pulvert die Mischung nach der Abkühlung und wiederholt das Erhitzen und Zerreiben noch etwa dreimal. So erhält man ein rein weißes Erhitzungsprodukt, aus dem verdünnte Säuren überschüssiges Pb-O nicht extrahieren.

Dieses Verfahren führt also leicht zur Herstellung von Bleialuminat, das durch Zusammenschmelzen wegen des großen Unterschiedes der Schmelzpunkte der Komponenten und des starken Angreifens der Schmelzgefäße kaum dargestellt werden kann.

Canavall[1]) schmolz, um in einem Grünschiefer Alkalien und Titandioxyd nachweisen zu können, das Silikat mit Pb O. Nach der Zersetzung des Bleisilikates mit Säuren konnten die Alkalien und Titan nachgewiesen werden. Es besteht die Möglichkeit, Silikate durch Pb O im festen Zustande aufzuschließen, indem man die Bleisilikatbildung durch öfteres Erhitzen auf 650° und Pulvern nach dem Abkühlen zu Ende führt. Dabei hat man den großen Vorteil, daß die angewendeten Tiegel kaum angegriffen werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für tatkräftigen Beistand während derselben zu größtem Danke verpflichtet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

[1]) Zeitschr. f. prakt. Geologie, 18. 460. 61 Nov.-Dez. 1910.

Lebenslauf.

Ich, Bernward Garre, wurde am 8. 10. 1901 in Northeim (Prov. Hannover) geboren.

Von 1911—1919 besuchte ich das Gymnasium meiner Vaterstadt. Im Mai 1919 bestand ich die Notreifeprüfung und trat dann in das freiwillige Landes-Jäger-Korps ein, in dem ich bis Februar 1920 blieb. Im Sommersemester 1920 begann ich in Göttingen mein Studium der Chemie.

Das erste Verbandsexamen legte ich am 25. 7. 1922, das zweite am 8. 11. 1923 in Göttingen ab.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Borsche, Curant, Frank, Jander, Kötz, Mügge, Oldenberg, Pohl, Remy, Sielisch, Tammann, Vogel, Walter, Windaus, Zsigmondy.

261818